

A LAMBERT–BEER TÖRVÉNY ÉRVÉNYESSÉGÉNEK VIZSGÁLATA KÁLIUMGŐZBEN 408 °C-ON

DR. MOLNÁR DEZSŐ

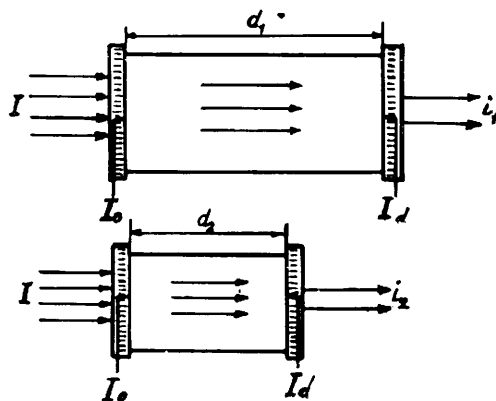
(Közlésre érkezett: 1977. január 31.)

A legtöbb fényelnyelő közeg „lineáris abszorbens”, vagyis követi az ismert *Lambert*-féle törvényt, amely szerint

$$I = I_0 e^{-Kd} \quad (1)$$

vagyis a fény I_0 intenzitása d rétegvastagságú közegen áthaladva, abszorpció következtében a fényelnyelő közeg rétegvastagságával exponenciálisan csökken¹. Itt a K ún. abszorpciós együttható független d -től, értéke az anyagi minőségen kívül az abszorbeált fény hullámhosszától is függ. Az irodalomban nincs adat a káliumgőz fényelnyeléséről, vajon követi-e a *Lambert*-féle törvényt.

Fényelnyelését abszorpciós spektrofotografikus módszerrel is mérhetjük. Kísérleti elve az², hogy a vizsgálandó fényelnyelő közegnek egy jól mérhető d rétegvastagságú síkpárhuzamos rétegén, arra merőlegesen folytonos színeképű, párhuzamos fénynyalábot bocsátunk át és spektrográfban fotografikus lemez feketedésmérés elve alapján mérjük a réteg spektrális áteresztőképességét, amelyből az $E \equiv \lg I_0/I = 0,4343 \cdot K(\lambda) \cdot d$ extinkció kiszámítható. A mérésnél ismeretes metronómiai probléma a küvettaablak reflexiójának és abszorpciójának eliminálása.



1. ábra: Az abszorpciós együttható mérésének elve különböző hosszúságú küvetta segítségével

Jelentse az 1. ábrán I a küvetta elülső, I_d a hátsó ablak felületére eső fényintenzitást, I_o az abszorbeáló közegbe belépő, i a hátsó felületet elhagyó fényintenzitást, akkor előbbiek alapján belátható, hogy I nem egyenlő I_o -lal, I_d nem azonos i -vel, mivel a fényintenzitásokat mindegyik ablakfelületen reflexió csökkenti a törésmutatóban bekövetkezett ugrások miatt. A fényintenzitások azonban csökkenhetnek még a küvetta-ablakok fényelnyelése következtében is. $I_o = \alpha I$; $i = \beta I_d$. Itt az α az elülső, β a hátsó ablak átteresztőképessége. Mivel az I és i fényintenzitásokat jól mérhetjük, a probléma I_o és I_d (vagy ezek hányadosának) meghatározása I és i (vagy hányadosuk) mérése alapján.

Szilárd anyagok esetében az I_o/I_d meghatározható különböző d_1 és d_2 rétegvastagságok mellett (1. ábra), az i_1 és i_2 kilépő fényintenzitások méréseivel. Ha $d_1 > d_2$, akkor

$$\frac{i_2}{i_1} = \frac{I_o}{I_d'} \quad (2)$$

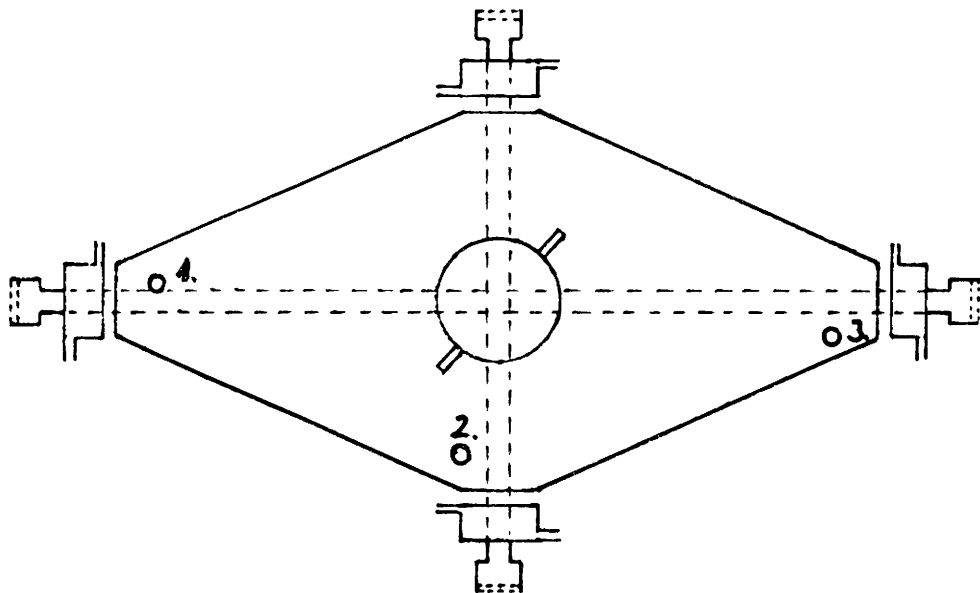
ahol d' a $d_1 - d_2$ küvetta-hossz-különbségnek felel meg, ha a belépő és kilépő felületek a rájuk érkező sugárzásnak ugyanazon törtrészeit reflektálják, vagyis $\alpha = \beta$.

A Lambert-féle törvény szerint ugyanis

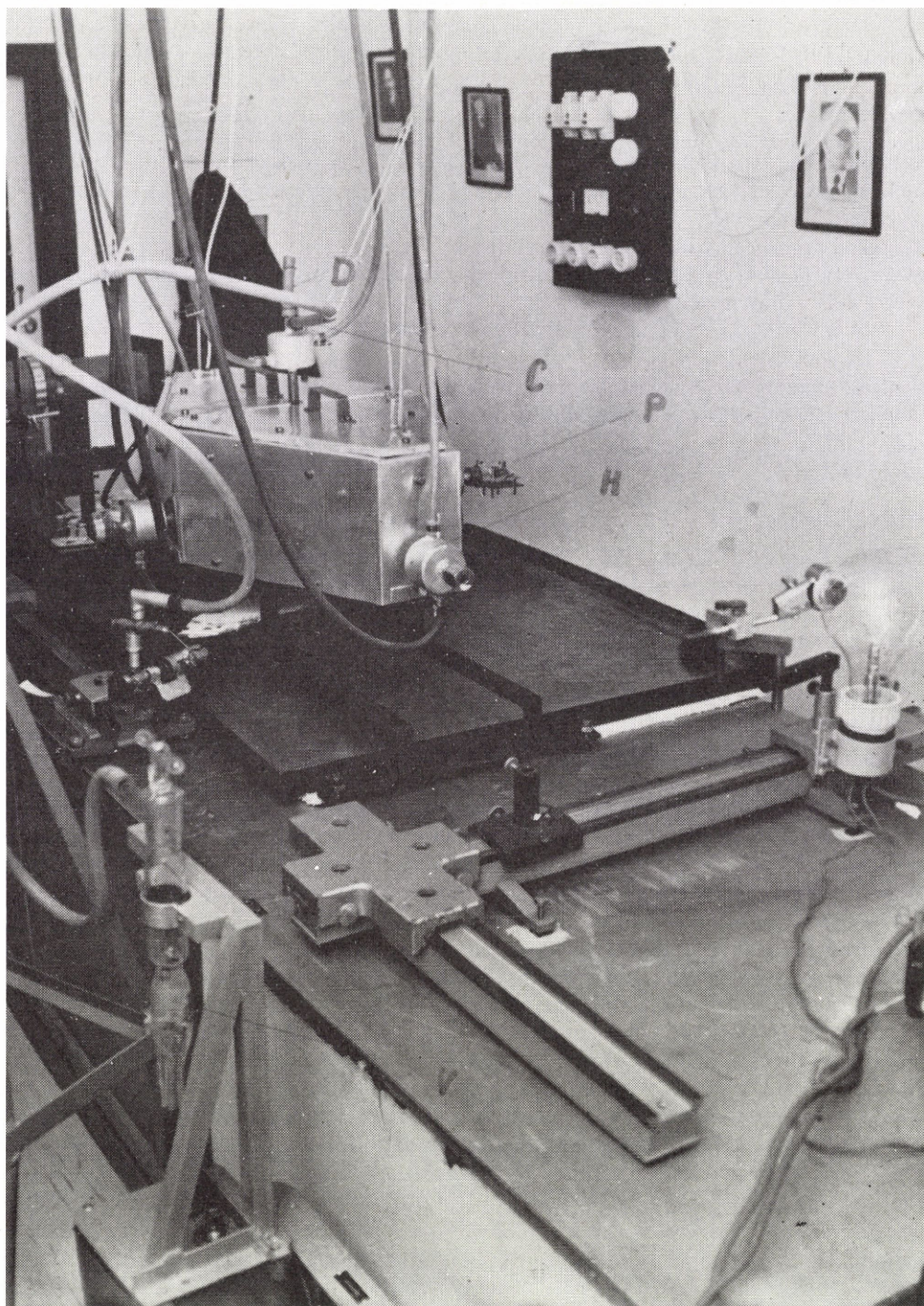
$$\frac{i_2}{i_1} = \frac{e^{-Kd_2}}{e^{-Kd_1}} = e^{Kd'} = \frac{I_o}{I_d'} \quad (3)$$

vagyis a kilépő intenzitásviszonyok méréseivel a d' ismeretében az abszorpció együttható (K) kiszámítható.

A káliumgőz abszorpció együtthatójának (K) meghatározása céljából egy varratmentes cső vasból készült, középen egybenyíló küvettapárt szerkesztettem (2. ábra), amelyben egyidőben azonos fizikai feltételek mellett (hőmérséklet, gőznyomás, hőmérsékleti gradiens) folytattam méréseket. A hosszú küvetta hossza 800 mm, a rövid küvettaé 400 mm. Átmérő mindkettőnél 10 mm. A keresztküvetta teljes térfogata 123,2 cm³. A küvetta falvastagsága 2 mm.



2. ábra: A meg szerkesztett temperálható optikai küvetta pár felülnézete



3. ábra: Az abszorpciós együttható mérésére szolgáló berendezés részlete

A küvetákat erre a célra tervezett, a kazetta alját teljesen egyenletesen kitöltő égőfejjel fűtöttem fel, amelyet PB-gázzal tápláltam. A küvetákat körülvevő vaskazettában (2. ábra) 25 kg KNO_3 – NaNO_3 ekvimoláris elegyének olvadáka szolgálta a temperáló folyadékot.

A küvetta-párban és a sóolvadékot tartalmazó vaskazettában belső feszültségekre kellett számítani. Ezért a keresztküvetta-pár találkozásánál a csódarabokat egy előre kellő méretre kiesztergált és átfúrt acéltuskó furataiba hegesztettem be. Az acéltuskó alsó részébe 15 mm mély 10 cm átmérőjű „csőcsonkot” képeztem ki a beejtendő kálium befogadására. A felfűtések megkezdésekor a sóolvadékba „befagyott” keresztküvetákban és a sóolvadékban ébredő belső feszültségeket recsegés árulta el, ezek azonban a sóelegy megolvadása után megszűntek.

A küvetta-pár alá vastálcát helyeztem az esetleg kifolyó sóolvadék felfogására.

A sóolvadékban 408 °C-nál magasabb hőfokra hevítése nem volt tanácsos egyrészt, a nitrát explóziójának, másrészt a káliumgőz színképének kedvezőtlenül megnövekedő Doppler-féle vonalkiszélesedésnek elkerülése céljából. Azért is választottam ezt a hőmérsékletet, mert ezen a telített kálium-gőz nyomását pontosan ismerjük az irodalmi adatokból [3].

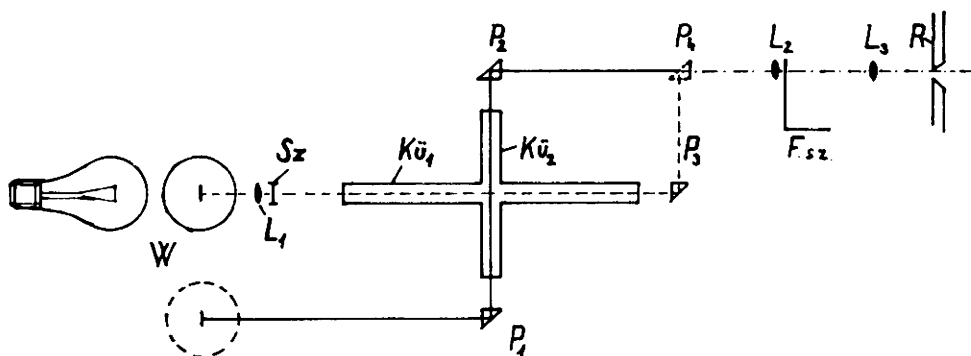
A küvetta-pár felfűtése 408 °C-ra 4 órát vett igénybe. A küvetákban uralkodó hőmérsékleti értékeket három helyen olvastam le (2. ábra 1, 2, 3.) 2 °C-os beosztású CO_2 töltésű, kalibrált higanyos hőmérőkkel. Az előzetes mérések során a hőmérsékleti értékeket a keresztküveták mentén folyamatosan 5 cm-enként mértem és a mérések adatai azt bizonyították, hogy e három helyen történő hőmérsékletmérés elegendő. Minden esetben a sóolvadék hőmérsékletét tekintettem a küvetákban uralkodó hőmérsékletnek. A hőmérsékleti gradiens a küvetákban a mérések alapján 1–2 °C eltéréssel tökéletesen megfelelt a követelményeknek.

A mérőberendezést a 3. ábrán láthatjuk.

A küvetákat úgy evakuáltam, hogy a küvetából felfelé kivezető és víz-hűtődobbal ellátott csódarab oldalsó „csőcsonkjára” (3. ábra C) 10^{-2} torrnyi vákuumot biztosító rotációs olajlégszivattyút kötöttem (3. ábra V). A rendszer megbízható evakuálása 30 percet vett igénybe. Előzőleg folyékony xilol alatt henger alakúra formált káliumdarabkát a keresztküvetába még a rendszer felfűtésének megkezdése előtt be kellett juttatnom. Hogy a megformált káliumdarabka a mérőküveták kereszteződése alatti kis „csőcsonkba” a felfűtés előtt bele ne essők, a káliumot az evakuáláshoz használt csőcsonk feletti csőrészbe (3. ábra D) helyeztem és beesését a (C) „csőcsonk”-ra húzott vákuumgumi-csővön keresztül benyúló miniatűr acélkanálkával akadályoztam, amelyet azonban kívülről el lehetett fordítani a vákuum veszélyeztetése nélkül. Behelyezés után a kálium oxidálódásának elkerülésére azonnal vákuumot létesítettem. A (D) csőbe bevilágítva vizuálisan ellenőriztem a még be nem ejtett káliumdarabka kívánt szilárd halmazállapotát. 408 °C-on a mérés megkezdésekor a kis acélkanál elfordításával a káliumdarabkát beejtettem a küveták kereszteződése alatti említett csőcsonkba, ahol az azonnal megolvadt, és gőze kb. 2 perc alatt egyenletesen betöltötte a keresztküvetát. A káliumgőz keletkezését a küvetán át szemlélt W-szalaglámpa fényének zöldes színváltozása is elárulta. Figyelembe véve azt is, hogy a kálium-gőz a küveták találkozási helyétől 4 irányba diffundálódik, és a mérés kb. 35 percet vesz igénybe, kb. 1 grammnyi káliummennyiséget kellett a küvetába bejuttatni. A lehűlés után megmaradt káliumfelesleget esetenként a küvetta-pár fellevegőztetésével eloxidáltam, és az oxidokat a keresztküvetákból kikotortam. A küvetta-pár tömítése, annak ellenőrzése, a fénytutaknak a prizmákkal történő ismételt beállítása, az egész berendezés ismételt optikai pontosítása minden mérésnél szükséges volt.

A küvettákat csiszolt üveglablakkal vákuumbiztosan (vákuumgumitömítéssel) zártam le. Mivel a küvettákban a mérések alatt 408°C hőmérséklet uralkodott, a síkpárhuzamos üvegből készült küvetta-ablakokat a feljük kidiffundáló káliumgőztől igen intenzív vízhűtéssel kellett védeni. Ezt oldották meg a küvetták végein látható vízhűtődobok (2. ábra és 3. ábra H). A védelem annyira sikeres volt, hogy a küvetta-ablakok fényáteresztő képessége egyetlen mérés után sem változott észrevehetően.

A keresztküvetta négy ablaka elé parányállító háromlábú asztalkára ragasztott, azonos anyagú és méretű totálreflexiós üvegprizmákat (3. ábra P) helyeztem. Ezek segítségével vezettem át a wolfram-szalaglámpa (W) párhuzamos fénynyalábját a keresztküvettán és tereltem a leképező (L_1-L_3) és a fénygyengítő optikai elemeken (Sz, Fsz) át a spektrográfba. A keresztküvettában levő 5 torr nyomású káliumgőz fényabszorpciója mérésének vázlatát a 4. ábra mutatja.



4. ábra: A mérőberendezés elvi összeállítása

A mérés kényes feltétele az volt, hogy a küvettán átvettített párhuzamos sugárnyaláb egyben a spektrográf optikai tengelyébe essék. Ezt úgy értem el, hogy a küvettapárnak, valamint a fényút terelőprizmáinak optikai irányítását esetenként valamennyi felfűtés után melegen (a W-szalaglámpától a spektrográfig) újra szabályoztam.

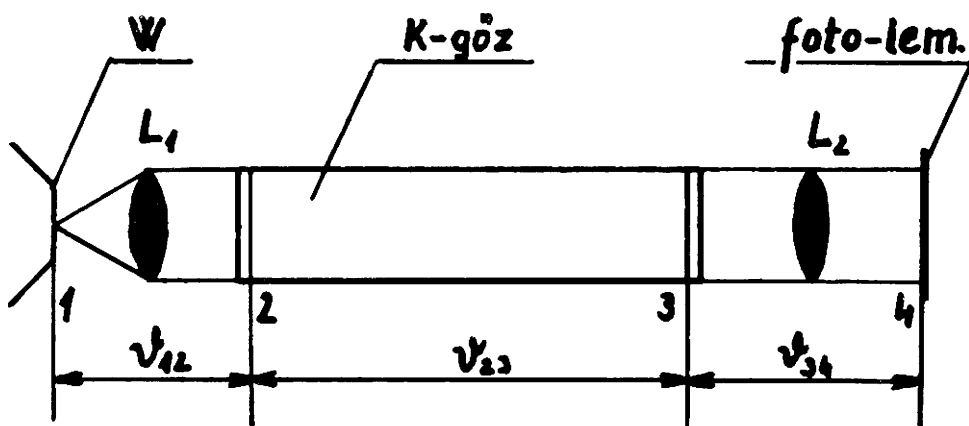
Jusztírozáskor a fényútba háromlépcsős (100%, 50% és 25% fényáteresztésű) forgótárcsát állítottam. A beállításnál ügyeltem, hogy a fokozatonként 1,5 mm-es lépcsőmagasságok mellett a három fokozat függőleges menti középpontja a szabatos leképezés érdekében a lencsék optikai tengelyébe essék. Felvételeket készítettünk mindkét küvettával és a spektrofotometriás felvétel feketedésértékeit mértük (S , $s = 0,775-1,530$), a megfelelő forgószektor fokozatban a kálium vörös dublettjénél ($\lambda = 7698,98 \text{ \AA}$ $\lambda' = 7664,91 \text{ \AA}$).

A spektrográfias felvételeket GEVAERT 52 A 86 SCIENTIA jelzésű lemezzel készítettem. Hogy ez a lemez az ibolya-tartományban is megfelelő érzékenységgű legyen, ahhoz érzékenyíteni kellett. Az érzékenyítés után a vörös tartományban a túlexpozíciót csak kék szűrő alkalmazásával kerülhettem el (1., 4. ábra Sz). Az érzékenyítést [4] alapján ammóniás metil-alkoholos oldattal végeztem közvetlenül a felvétel előtt, a küvetták felfűtési ideje közben. A lemezekben az egyes szektorfokozatok feketedésértékei legnagyobbbrészt kielégítőek, értékelhetők voltak.

Az előhívás a [2]-ben közölt Kodak D-76 jelű és metol-hidrochinonos összetételű, finomszemcsés lágy hívóval történt. Hívási idő 8 perc. Hívási hőmérséklet: 20°C .

A kálium vörös dublettjének azonosításához az OSRAM-gyártmányú Rb-spektrál-lámpa 7800,23 Å-es emissziós atomvonalát fényképeztem. Az abszorpciós felvételeknél a résszélesség 20 μ -nyi volt.

Az eredmények kiértékeléséhez jelentse S, I, Γ a hosszú, illetve s, i, γ a rövid küvetta-feketedés, intenzitás, illetve emulzióhitelesítési adatait. Az adatok mellé irt első római szám-index következetesen a forgószektor fokozatait jelöli (I, II, III). A gamma-értékek-nél a római számmal jelzett indexek (pl. γ_{I-II}) arra vonatkoznak, hogy a γ -értéket melyik szomszédos forgószektormezőben mért feketedésértékekből számítottam ki. Az I intenzitások jelölésénél a (második) arabszám-index az 5. ábra alapján azt a határfelületet jelzi, amelyre az intenzitás vonatkozik. A feketedés-értékek harmadik indexe (m) arra vonatkozik, hogy a feketedéseket a megfelelő vonalprofil alján mértem (minimumban). Szintén az 5. ábra alapján a $\vartheta_{1,2}$ a W-szalaglámpa és a káliumgőz közti $\vartheta_{3,4}$ a káliumgőz és a fotoemulzió közötti törőközegek, illetve reflexiós felületek, $\vartheta_{2,3}$ pedig a káliumgőz spektrális transzmisszióképességét szolgáltatja.



5. ábra: Jelölések a Beer-törvény érvényességének igazolásához

Az 5. ábrán L magában foglalja a hátsó küvetta-ablak, a szóróprizmák, kondenzor, kollimátor, kamaralencsék egymásutánját, L_E pedig a W-szalaglámpa és a káliumgőz közötti reflexiós, illetve törőközegeket jelöli.

Az előbbi jelölésekre hivatkozva felírhatjuk a mi kísérleti körülményeinkre vonatkozó (forgószektossal felvett) feketedési görbe egyenes szakaszának egyenletét [1] (azonos intenzitás, de változó megvilágítás esetére):

$$S = \Gamma \lg(I_{I4} \cdot t) + a \quad (5)$$

Ebből pl. a hosszú küvetta esetére a vonalprofil tetején

$$S_I = \Gamma \lg(I_{I4} \cdot t) + a \quad (6)$$

a vonalprofil alján pedig

$$S_{Im} = \Gamma \lg(I_{I4m} \cdot t) + a \quad (7)$$

ebből

$$S_I - S_{Im} = \Gamma \lg \frac{I_{I4}}{I_{I4m}} \quad (8)$$

Mivel azonban

$$I_{I4} = \vartheta_{34} I_{I3} \quad (9)$$

ebből következik, hogy

$$I_{I4} = I_1 \vartheta_{12} \cdot \vartheta_{23} \cdot \vartheta_{34} \quad (10)$$

(ahol üres küvetta esetén $\vartheta_{23} = 1$) illetve

$$I_{I4m} = I_1 \vartheta_{12} \cdot \vartheta_{23} \cdot \vartheta_{34} \quad (11)$$

A (8) egyenlet ezek szerint így is kifejezhető:

$$S_I - S_{Im} = \Gamma \lg \frac{1}{\vartheta_{23}} \quad (12)$$

$$\lg \frac{1}{\vartheta_{23}} = \frac{S_I - S_{Im}}{\Gamma_{I-II}} \quad (13)$$

A *Lambert-Beer* törvény logaritmikus alakja szerint a fenti jelölések alapján a $K(\lambda$ -tól függő) abszorpciócs együtthatóra felírható, hogy

$$K(\lambda) = \frac{1}{d} \lg \frac{I_{I4}}{I_{I4m}} = \frac{1}{d} \lg \frac{1}{\vartheta_{23}} \quad (14)$$

(13) alapján kapjuk az alábbi kifejezést

$$K(\lambda) = \frac{1}{d} \frac{S_I - S_{Im}}{\Gamma_{I-II}} \quad (15)$$

ahol d jelenti a küvetta hosszát. Mivel ezt a d effektív küvetta hosszát nem ismerjük, csak azt tudjuk, hogy a hosszabb küvetta 40 cm-rel hosszabb ($d+40$), a rövid küvetta hosszánál, ezért k -val jelölve a rövid, K -val a hosszú küvettaival mért abszorpciócs együtthatót, a (15)-höz hasonlóan fennáll:

$$k(\lambda) = \frac{1}{d} \frac{S_I - s_{Im}}{\gamma_{I-II}}, \quad (16)$$

továbbá:

$$K(\lambda) = \frac{1}{d+40} \frac{S_I - S_{Im}}{\Gamma_{I-II}} \quad (17)$$

A két értéket egyenlővé téve:

$$\frac{1}{d} \frac{S_I - s_{Im}}{\gamma_{I-II}} = \frac{1}{d+40} \frac{S_I - S_{Im}}{\Gamma_{I-II}}, \quad (18)$$

ahonnan:

$$\frac{40}{d} = \frac{\frac{S_I - S_{Im}}{\Gamma_{I-II}} - \frac{S_I - s_{Im}}{\gamma_{I-II}}}{\frac{S_I - s_{Im}}{\gamma_{I-II}}} \quad (19)$$

Itt γ_{I-II} jó közelítéssel a Γ_{I-II} -vel egyezőnek vezetőd. Ezért (19)-ből

$$d = 40 \frac{s_I - s_{Im}}{S_I - S_{Im} - s_I + s_{Im}} \quad (20)$$

A megfelelő adatokat ODRA-1204 típusú számítógépbe táplálva a d -re a vártnál egy nagyságrenddel nagyobb eredményt kaptam. Ez csakis azt jelenti, hogy a (18) egyenlet felállításánál feltételezett *Lambert-Beer-törvény a kálium vörös dublettjére nem lehet érvényes.*

Összefoglalva tehát a káliumgőz nem viselkedik lineáris abszorbens módjára. E ténynek elméleti magyarázatára jelen kísérleti dolgozat nem vállalkozhatik. Tudjuk, hogy a káliumgőz atomfluoreszcenciát mutat, vagyis az elnyelt fényenergiát azonos hullámhosszúságú, de szórt fényenergiává alakítja, és ezzel nemcsak primer, hanem szekunder fluoreszcencia is jelentkezik. Ez az effektus okozhatja azt, hogy a káliumgőz nem viselkedik lineáris abszorbens módjára, és így érthető, hogy a *Lambert-Beer-féle törvény* e gőzre nem érvényes.

Összefoglalás

Ez a dolgozat leírja azokat az abszorpciós spektrofotometriai munkálatokat, amelyekkel az általam szerkesztett optikai küvetta-pár segítségével a káliumgőz abszorpciós együtthatóját sikerült megmérnem 408 °C-on. A kísérletek arra vezettek, hogy a K abszorpciós együttható nem független a küvetta-hosszúságtól, vagyis a káliumgőzre a *Lambert-féle fényelnyelési törvény* nem érvényes.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] *Mika József – Török Tibor*: Emissziós színeképelemzés. Akadémiai Kiadó, 1968.
- [2] *Mátrai Tibor*: Gyakorlati spektroszkópia. Műszaki Könyvkiadó, 1963.
- [3] *Perry, J. H.*: Vegyészmérnökök kézikönyve I. Műszaki Könyvkiadó, 1968.
- [4] *Kohlrausch, F.*: Praktische Physik. Band I. B. G. Teubner Verlagsgesellschaft Leipzig, 1955.

The Examination of the Validity of the Lambert-Beer Law in Potassium Vapour at 408 °C

DR. DEZSŐ MOLNÁR

This paper gives the description of the absorption spectrophotometrical work done by me with the help of the pair of optic-dish, which were constructed also by my. I was successful in measuring the absorbing co-efficient of potassium vapour at 408 °C. The experiments have led to the conclusion that K absorbing co-efficient is not independent of the length of the dish i. e. the *Lambert* law of light absorption is not valid for potassium vapour.